



① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 50-125000

④公開日 昭50.(1975) 10.1

②特願昭 49-32940

②出願日 昭49.(1974) 3.22

審査請求 未請求 (全 3頁)

庁内整理番号

7311 45

7133-45

⑤日本分類

265K211.1

265E131.1

⑤ Int. Cl²

C08G 59/42

C08G 73/10

特 許 願 (/) 後 記 号 な し

昭和49年3月22日

特許庁長官 殿

1 発明の名称

耐熱性エポキシ樹脂の製法

2 発明者

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

松下電工株式会社内

氏 名

松下 敏 弘 (ほか2名)

3 特許出願人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

名 称

(583) 松下電工株式会社

代 表 者

丹 羽 正 治

4 代 理 人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

氏 名

(6201) 松下電工株式会社特許課内

5 添付書類の目録

(1) 明 細 書

1通

(2) 図 面

1通

(3) 委 任 状

1通

(4) 願 書 副 本

1通

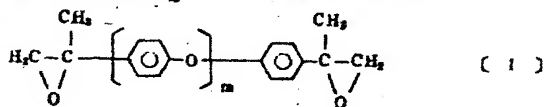
特許庁
49.3.22

明 細 書

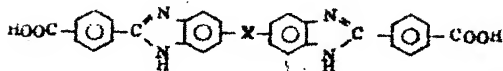
1. 発明の名称 耐熱性エポキシ樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるエポキシ化合物と、下記一般式(2)で表わされるベンツイミダゾール環を含むジカルボン酸を反応させることを特徴とする耐熱性エポキシ樹脂の製法。



(ここでmは1, 2, 3)



(ここでXはO, S, SO₂, CH₂)

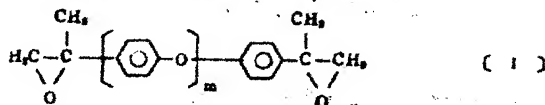
3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性の改良されたエポキシ樹脂の製

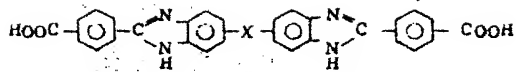
法に関するものである。

従来、エポキシ樹脂の耐熱性を向上させる目的で種々の試みがなされているが、代表的な試みとしては、ビス(4-(1-メチル-2-エポキシエチル)フェニル)エーテル等とジプロメリット酸またはトリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸からエポキシ樹脂を得る方法が知られている。本発明はこのエポキシ樹脂よりもさらに耐熱性の改良された新規なエポキシ樹脂の製法を提供するものである。

すなわち、本発明は下記一般式(1)で表わされるエポキシ化合物と、下記一般式(2)で表わされるベンツイミダゾール環を含むジカルボン酸を反応させることを特徴とする。



(ここでmは1, 2, 3)



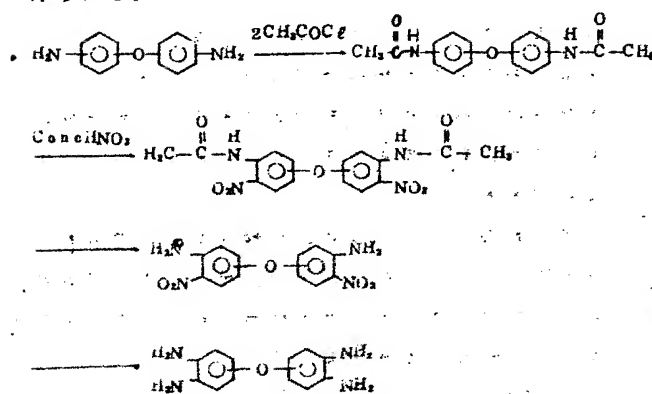
(1)

(ここでXはO, S, SO₂, CH₂)

上記エポキシ化合物としてはビス(4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル)エーテル、ハイドロキノビス(4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル)エーテル、4,4'-ジエポキシジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル)エーテルなどがある。これらエポキシ化合物の合成法はJournal of Applied Polymer Science 第11巻(1967年)、2029頁~2036頁に示されている。

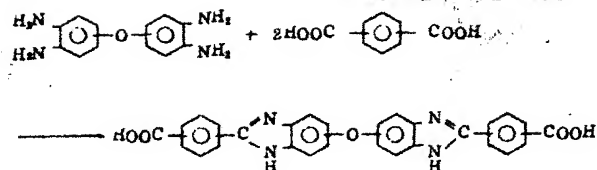
またベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の合成法は上記一般式(1)中のXがOの化合物については、たとえば以下の反応式にもとづいて合成される。

ノジフェニルエーテルは、下記に示す反応式にもとづいてジアミノジフェニルエーテルをアセチル化し、次に硝酸でニトロ化した後加水分解しさらにpd-C触媒を用いて水素還元して容易に得られる。

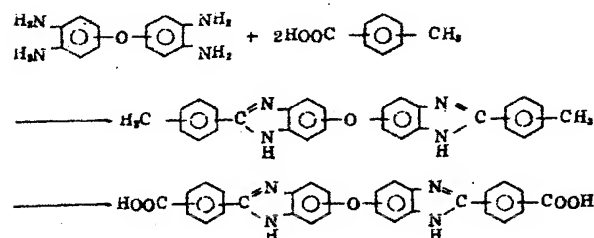


以上の様にして得られるベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸と前記のエポキシ化合物を配合し、反応させることにより極めて高い耐熱性を有する硬化物を得ることができる。配合比はカルボ

特開 昭50-125000(2)



または、



すなわち3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテルにイソフタル酸またはテレフタル酸の少くとも1当量を化学反応当量以上で反応させるか、または、トルイル酸を化学反応当量以上で反応させた後酢酸を溶媒として、重クロム酸カリウムと濃硫酸の水溶液で酸化して合成される。なお上記反応に用いる3,3',4,4'-テトラアミ

キシル基に対し化学反応当量以上のエポキシ基を含有する限り限定する必要はないが、好ましくは $-\text{COOH}/\text{CH}_2-\text{C}-$ の比で2.5~1.0がよい。



エポキシ化合物とベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の配合物は、両者を反応させて硬化させる前は熱時、加圧により流動性を示し、成形性を有することから適当な充填材、補強材を混合するか、または混合せずに成形材料として用いることができる。またガラス布などを基材として用いてプリプレグを得て常法により模造板を得ることもできるし、配合物を溶剤に溶かして耐熱、耐腐蝕性材料とすることもできる。

なお、基材としては常法によるエポキシ樹脂-ガラスマットプリプレグを用い、表面層としてさきの配合物を用いたプリプレグを用いて積層成形し、安価で耐熱性等のよい複合模造板を得ることもできるし、さらに成形に際して銅箔などの金属箔を一体化させ、プリント配線基板とすることもできる。

以下実施例に基づき説明する。

実施例

(ベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の合成)

105%のポリリン酸500g中に120~180℃の温度でイソフタル酸1.8g(0.11モル)を投入して十分攪拌した後3g、4-テトラアミノジフェニルエーテル1.15g(0.05モル)を徐々に添加した。つぎに8時間かけて徐々に加熱し、上記溶液が190℃に達した時から8時間攪拌反応させた後、2gの水水中に投入して沈澱物を得た。この沈澱物を放回濾過、水洗しさらに加熱で洗浄をくりかえして上記沈澱物から不純物の除去された粉状の反応生成物を得た。この反応生成物は、ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドン等の極性溶媒に可溶であった。なお、赤外線吸収スペクトルの分析結果、1700~1690 cm^{-1} にカルボキシル基に起因する吸収が現われ、かつ1620 cm^{-1} 付近にイミダゾール核に起因する吸収が現われ、また上記カルボキシル基の

が消滅したことからカルボキシル基とエポキシ基の反応によって生成したものと確認された。この硬化物の示差熱分析の結果、320℃まで重量変化がなく、熱分解反応はみとめられなかったので耐熱性が良好であった。

特許出願人

松下電工株式会社

代理人弁理士 竹元敏丸

(ほか2名)

特開 昭50-125000(3)

定量測定により、反応生成物は、前記一般式Iで示すXが炭素で置換されたベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸であることが確認できた。なお、上記反応生成物は、イソフタル酸がメタノールに可溶性を有しているのに対し全く不溶であることから上記反応生成物中には、イソフタル酸は残存していないと判断され、したがって上記1700~1690 cm^{-1} の吸収は反応生成物の結合にあずかるカルボキシル基であると認められた。

(耐熱性エポキシ樹脂の製造)

さきに得たベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸5gとビス(4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル)エーテル5gを蒸留したジメチルアセトアミドの極少量に溶解混合した後、120℃で2時間、150℃で30分間、180℃で30分間、200℃で1時間処理しさらに230℃で14時間処理し暗褐色の硬化物が得られた。この硬化物は、ジメチルアセトアミドに溶解せず、又赤外線吸収スペクトル分析の結果、カルボキシル基に起因する1700~1690 cm^{-1} の吸収

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社内

氏名

山 本 幸 久

住所

同 所

氏名

野 口 民 治

(2) 特許出願人

(3) 代理人

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社 特許課内

氏名

(7338) 弁理士 佐藤成示

住所

大阪府門真市大字門真1048番地
松下電工株式会社 特許課内

氏名

(7587) 弁理士 川瀬幹夫